

11) Veröffentlichungsnummer:

0 356 379
A1

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 89810514.3

51) Int. Cl. 5: **C 08 K 13/02**
C 08 G 14/06

22) Anmeldetag: 06.07.89

30) Priorität: 18.07.88 CH 2733/88
27.06.89 CH 2383/89

43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71) Anmelder: Gurit-Essex AG
CH-8807 Freienbach (CH)

72) Erfinder: Schreiber, Herbert
Seeblick 3
CH-8832 Wollerau (CH)

Saur, Wolfgang, Dr.
Tafelstrasse 5
CH-8863 Buttikon (CH)

74) Vertreter: Rottmann, Maximilian R.
c/o Rottmann, Zimmermann + Partner AG Glattalstrasse
37
CH-8052 Zürich (CH)

54) Zu schwerentflammbaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze und Verfahren zu deren Herstellung.

57) Durch Härtung eines härtbaren Harzes, welches mindestens teilweise besteht aus einem Gemisch aus

(a) einer Harzkomponente, welche mindestens eine thermisch härtbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung enthält oder aus einer solchen besteht; und aus

(b) einer zweiten Komponente, welche mindestens ein mit der Harzkomponente nicht mischbares Flammschutzmittel, insbesondere einen oder mehrere der folgenden Stoffgruppen bzw. Stoffe enthält oder daraus besteht:

Aluminiumhydroxid;
hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat;
Magnesiumhydroxid;
elementaren roten Phosphor;
Sauerstoffsäuren des Phosphors;
anorganische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors;
organische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors;
Polyphosphate;
Borsäure;

Salze der Borsäure, vorzugsweise Zinkborat; und das zweckmässig ausserdem noch mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung enthält, erhält man schwerentflammbare und hochtemperaturbeständige Kunststoffe.

EP 0 356 379 A1

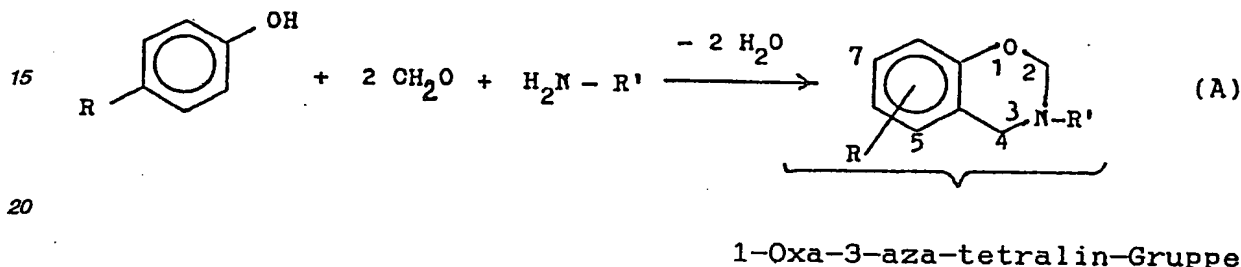
Beschreibung

Zu schwerentflammaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft:

- zu schwerentflammaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 18 umschrieben sind; und
- Verfahren zu deren Herstellung, wie sie in den Ansprüchen 19 und 20 umschrieben sind.

1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindungen und deren Vorpolymeren (im folgenden kurz "Oxazen-Harze" genannt) sind z.B. aus den CH-PS 574'978, 579'113 und 606'169 bekannt. Sie werden z.B. aus Phenolen durch Umsetzung mit Formaldehyd und einem Amin erhalten, etwa gemäss der Gleichung A:



R bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy. R' bedeutet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Sie können aber auch nach anderen zu gleichartigen Produkten führenden Verfahren gewonnen werden. Im Gegensatz zu anderen bekannten Kondensationsreaktionen von Phenolen, Aminen und Formaldehyd werden bei dieser Reaktion phenolische OH-Gruppen verbraucht. Aus der analytischen Bestimmung dieser Gruppen im Reaktionsgemisch lässt sich somit gemäss Gleichung A die Menge der synthetisierten 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen ermitteln.

Es können dabei auch Vorpolymeren der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindungen eingesetzt werden. Da die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen bei der Polymerisation wegreagieren, können diese Vorpolymeren weniger 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthalten. Entscheidend ist auch hier, dass das intermediär gebildete oder hypothetische monomere Reaktionsprodukt 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthält. Dies ist für den Fachmann aus der Funktionalität leicht zu berechnen. Eine erfindungsgemäss einsetzbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung oder deren Vorpolymeres bildet sich z.B. dann, wenn sich die Molverhältnisse innerhalb der in der CH-PS 606'169 definierten Grenze halten.

Als Ausgangs- bzw. Grundstoffe für die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung dienen Phenol oder Phenol-Derivate sowie Amine und Formaldehyd.

Bevorzugt werden dabei als 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindungen solche, die sich formell von einem Phenol und einem Amin ableiten, von denen die eine Komponente mehr als monofunktionell ist.

Beispiele geeigneter Phenole sind:

Einwertige Phenole, wie Phenol selbst, m- und p-Kresol, m- und p-Ethylphenol, m- und p-Isopropylphenol, m- und p-Isopropoxyphenol, m- und p-Chlorphenol und beta-Naphthol. Dabei werden die meta-substituierten Phenole vorgezogen, weil bei ihnen keine reaktiven Stellen blockiert sind.

Zweiwertige Phenole, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, 3,3'-Dihydroxy-diphenylmethan, 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxy-stilben, Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin.

Niedrig kondensierte Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze, gegebenenfalls auch als Mischungen mit Phenol.

Beispiele besonders geeigneter Amine sind:

Anilin, o-, m- und p-Phenylendiamin, Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenyl-methan, 2,2'-Bis-(aminophenyl)-propan, Cyclohexylamin, Ethylendiamin und Propylendiamin.

Kunststoffe auf der Basis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen weisen hohe thermische Beständigkeiten von über 200 °C und bis über 300 °C auf. Das Brandverhalten ist, verglichen mit anderen Hochtemperaturharzen, wie z.B. EP-Harzen, günstig, aber für viele Anwendungen noch unzureichend. Die Verbesserung des Brandverhaltens durch Einbau von Halogen hätte den Nachteil, dass im Brandfall hochgiftige Brandgase entstünden.

Bekannt ist der Zusatz von pulverförmigen, in den Harzen unlöslichen Flammenschutzmitteln der im Anspruch 2 genannten Art zur Verbesserung des Brandverhaltens von an sich brennbaren Kunststoffen, wie z.B. Epoxidharzen oder ungesättigten Polyesterharzen. Zur Erzielung selbstlöschender Eigenschaften sind hierbei jedoch so hohe Zusatzmengen erforderlich, nämlich 200 phr und mehr, dass die guten mechanischen Eigenschaften dieser Harze verlorengehen.

Wie allgemein üblich, bedeutet in der vorliegenden Beschreibung: phr = Gewichtsteile Zusatzstoff pro 100 Gewichtsteile Harzkomponente.

Zur Herstellung hochverstärkter Kunststoffe sind diese Systeme daher praktisch ungeeignet. Auch die schwer brennbaren Phenoplaste scheiden für diese Anwendungen aus, da sie schon an sich wesentlich schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen. Trotz der grossen toxikologischen Bedenken wurde bis heute keine befriedigende Alternative zu den halogenierten Systemen gefunden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Oxazen-Harze schon mit wesentlich geringeren Zusatzmengen an Flammenschutzmitteln, z.B. schon mit nur 30 phr Ammoniumpolyphosphat oder mit 50 phr Aluminiumhydroxid, selbstverlöschend sind und sich auf dieser Basis chemische beständige, unbrennbare Produkte herstellen lassen.

Weiter wurde gefunden, dass sich schwer entflammere und hochtemperaturbeständige, d.h. bis über 280 °C stabile, Kunststoffe auf der Basis von thermisch härtbaren 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen herstellen lassen, wenn man die in den Ansprüchen 1 bis 18 umschriebenen Gemische härtet.

Die Blasenbildung bei höheren Temperaturen lässt sich erfindungsgemäss auch dadurch verhindern, dass man die Flammenschutzmittel enthaltenden Harze bei Temperaturen über 180 °C härtet oder tempert.

Dies war für den Fachmann aus verschiedenen Gründen überraschend.

Bekanntlich zeigen Kunststoffe aus Epoxid-Verbindungen ein wesentlich schlechteres Brandverhalten als solche auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten. Es war daher zu befürchten, dass durch den Zusatz von Epoxid-Verbindungen das günstige Brandverhalten zunichte gemacht würde. Tatsächlich wurde aber gefunden, dass dies nicht der Fall ist.

Andererseits war zu erwarten, dass sich bereits bei der Temperung über 180 °C Blasen bilden würden. Erste die Versuche zeigten, dass dies nicht der Fall ist. Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat beispielsweise zersetzt sich bei 230 °C, so dass auch bei diesem Additiv mit Blasenbildung bei höheren Temperaturen zu rechnen war. Die Versuche zeigten aber, dass die Kunststoffe auf der Basis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen und Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat mit oder ohne Epoxid-Verbindung nicht nur bei 280 °C völlig stabil blieben sondern auch über der Brandstelle kaum Blasenbildung zeigten.

Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat eignet sich daher insbesondere für die Kunststoffe ohne Zusatz von Epoxid-Verbindungen.

Überraschend war aber insbesondere, dass sich das gewünschte Resultat bei Oxazen-Harzen mit sehr viel weniger Flammenschutzmittel als bei Epoxid-Harzen allein oder mit Oxazen-/Epoxid-Harzen erzielen lässt. So lassen sich hervorragende Resultate beispielsweise bereits mit folgenden Mengen Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) erzielen :

- Oxazen-Harz 40 phr $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Oxazen-/Epoxid-Harz 90 phr $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Epoxid-Harz ca. 200 phr $\text{Al}(\text{OH})_3$

Nach oben ist die Zusatzmenge lediglich durch die Verarbeitungstechnologie begrenzt. Für Pressmassen können z.B. bis zu 300 phr und mehr Aluminiumhydroxid eingearbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit:

- zu schwerentflammaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 18 umschrieben ist; und
- Verfahren zu deren Herstellung, wie sie in den Ansprüchen 19 und 20 umschrieben sind.

Die Bezeichnung "Aluminiumhydroxid" steht für die Verbindung mit der chemischen Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Diese ist nicht identisch mit den als Füllstoffen bekannten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AlO}-\text{OH}$ (Aluminiumoxidmonohydrat, Bauxit u.a.).

Als Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat wird hier das hydratisierte Calcium-Magnesium-Carbonat bezeichnet. Eine geeignete Verbindung weist z.B. für die Hauptkomponenten folgende Analyse auf:

38 % MgO

8 % CaO

53 % Glühverlust (= 44 % CO_2 + 9 % H_2O).

Roter Phosphor wird vorzugsweise in mikrokapselter Form eingesetzt. Geeignete Verkapselungsmittel sind z.B. feste Epoxid-Verbindungen.

Zweckmässigerweise enthält die Harzkomponente (a) ausserdem mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 5 Gewichtsteilen, insbesondere 5 bis 60 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung.

Als Epoxid-Verbindungen eignen sich mono- oder multifunktionelle, thermisch, katalytisch oder durch Härtersubstanzen härtbare Epoxid-Verbindungen, welche üblicherweise als Epoxidharze bezeichnet werden. Geeignete Epoxid-Verbindungen sind z.B. beschrieben in:

- Sidney H. Goodman, Handbook of Thermoset Plastics, Noyes Publications, Park Ridge, NJ;
- W. G. Potter, Epoxide Resins, Ilife Books, London;
- Henry Lee and Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London.

Zweckmässigerweise wird Aluminiumhydroxid in einer Menge von mindestens 40 phr, Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat in einer solchen von mindestens 50 phr und Ammoniumpolyphosphat in einer solchen von mindestens 20 phr eingesetzt. Diese Additive können auch in beschichteter Form, z.B. mit Stearat- oder Silan-Beschichtung eingesetzt werden.

Durch thermische Härtung der erwähnten härtbaren Harze bei Temperaturen über 100 °C, insbesondere 140 bis 220 °C, erhält man schwerentflammbare, hochtemperaturstabile und hitzestabile Kunststoffe.

Zweckmässigerweise unterwirft man die gehärteten Kunststoffe, insbesondere solche, die Aluminiumhydroxid aber keine Epoxid-Verbindungen enthalten, einer thermischen Nachbehandlung, vorzugsweise bei Temperaturen von 180 bis 220 °C. Die Dauer dieser Temperung richtet sich nach der Höhe der Temperatur. Folgende Richtwerte können als Anhaltspunkte dienen, wobei die Zeiten aber auch beliebig verlängert werden können, ohne dass die Kunststoffe geschädigt werden:

24 h bei 180 °C; oder

4 h bei 200 °C; oder

30 min bei 220 °C.

Diese Zeiten können auch beliebig anteilmässig kombiniert werden. So hat sich z.B. folgender Temperungszyklus bewährt:

30 min/200 °C + 30 min/220 °C + 30 min/230 °C + 30 min/250 °C.

Mit Systemen, welche Melaminphosphat enthalten, lassen sich auch ohne Zusatz von Treibmitteln selbstlöschende Schaumstoffe herstellen. Auch dies war für den Fachmann sehr überraschend, da die Melaminphosphate in Abwesenheit des Harzes bis 300 °C beständig sind.

Die Eigenschaften der so hergestellten Kunststoffe können durch übliche Zusatzstoffe auf bestimmte Anwendungen zugeschnitten werden. Von Bedeutung sind insbesondere:

- Verstärkungsfasern, wie Glas-, Quarz-, Kohlenstoff-, mineralische und synthetische Fasern, und zwar in den üblichen Formeln als Kurzfasern, Stapelfasern, Fäden, Gewebe oder Matte;

- Weichmacher, insbesondere Phosphorverbindungen;

- Russ oder Graphit;

- Füllstoffe;

- Farbstoffe;

- Mikrohohlkugeln; und

- Metallpulver.

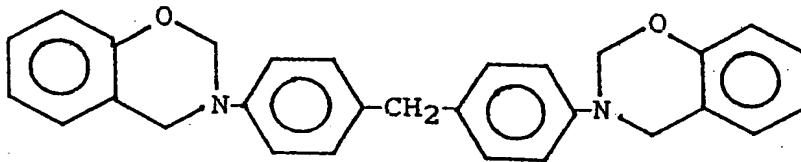
Für die Verarbeitung eignen sich die für wärmehärtbare Phenol-Formaldehyd-Harze oder EP-Harze bekannten Verfahren, wie z.B. Heisspressen von Prepregs, SMC (Sheet Molding Compound), oder Pressen von Pressmassen; Glessen; Faserwickelverfahren; Vakuumimprägnierung. Für die Vakuumimprägnierung kommen insbesondere feinteilige Additive mit Korngrössen unter 0,001 mm in Frage.

Ausführungsbeispiele

In den folgenden Beispielen werden folgende Ausgangsstoffe und Materialien verwendet:

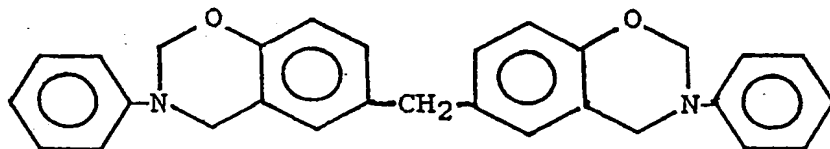
1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1:

hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diamino-diphenylmethan mit Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:2:4. Strukturformel:



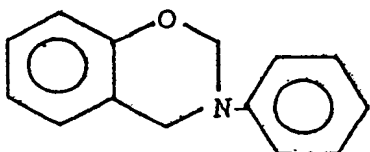
1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2:

hergestellt aus dem Umsetzungsprodukt von 2 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd durch eine zweite Umsetzung mit 2 Mol Anilin und 4 Mol Formaldehyd. Mittlere Zusammensetzung:



1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3:

hergestellt durch Umsetzung von Phenol mit Anilin und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1:2. Strukturformel:



5

Epoxid-Verbindung 1:

Flüssiger Bisphenol-A-glycidylether, Epoxid-Äquivalentgewicht = 200 (Handelsbezeichnung "Epikote 828")

10

Epoxid-Verbindung 2:

3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexan-carboxylat (Handelsbezeichnung "Araldit CY 179")

15

Butandiol-diglycidylether:

(Handelsbezeichnung "Araldit DY 026")

Aluminiumhydroxid 1:

Al(OH)₃, mittlere Teilchengrösse 0,0008 mm

20

Aluminiumhydroxid 2:

Al(OH)₃, mittlere Teilchengrösse 0,020-0,025 mm

Calcium-Magnesium-Carbonat:

Hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat, 38 % Ca, 8% Mg, Glühverlust (700 °C) 53 % (44 % CO₂, 9 % H₂O), mittlere Teilchengrösse 0,00016 mm

25

Magnesiumhydroxid:

Mg(OH)₂, mittlere Teilchengrösse 0,0012 mm, Glühverlust (1000 °C) 32 %

30

Ammoniumpolyphosphat:

(NH₄)_{n+2}P_nO_{3n+1}, Phosphorgehalt 32 %, mittlere Teilchengrösse 0,03 mm

Melaminphosphat:

C₃H₆N₆.H₃PO₄, Teilchengrösse < 0,075 mm

35

Dimelaminphosphat:

(C₃H₆N₆)₂.H₃PO₄, Teilchengrösse < 0,075 mm

40

Roter Phosphor:

Amorph, Teilchengrösse 0,001-0,050 mm

Phosphorige Säure:

H₃PO₃, kristallin, gemahlen

45

Orthophosphorsäure:

H₃PO₄, flüssig

Borsäure:

H₃BO₃, kristallin, gemahlen

50

Glasgewebe 1:

200 g/m², Fadendichte/cm = 7x7, Aminosilan-Finish

55

Glasgewebe 2

110 g/m², Fadendichte/cm = 24x24, Aminosilan-Finish

Zur Herstellung der Prüfplatten wurden die Harz-Additiv-Mischungen zwischen teflonisierten Glasplatten 2 Stunden bei 200 °C gehärtet. Bei den glasgewebehaltigen Proben wurden zunächst die Glasgewebe mit der Harz-Additiv-Mischung im Vakuum bei 120 °C imprägniert und dann zwischen den Glasplatten gehärtet.

60

Die Brennbarkeit wurde nach der Vorschrift UL 94 Vertikaltest geprüft. Für die Beurteilung ist auch die Probendicke zu berücksichtigen, da dickere Proben leichter die Klassierungen UL 94 V erfüllen als dünnere Proben.

Zur Bestimmung der Temperaturbeständigkeit wurden die Proben 15 Stunden auf 280 °C aufgeheizt und die Volumenänderung bestimmt.

65

Alle Proben mit negativer Volumenänderung zeigten keine Blasenbildung oder anderweitige Beschädigungen.

Beispiele 1 bis 27

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 dargestellt.

| | | Vergleich | | | | Beispiel Nr. | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|-----|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|----|
| | | 1 | 1a | 2 | 3 | 1 | 2 | 2a | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| 01 | Tabelle 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 01 |
| 02 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 02 |
| 03 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 03 |
| 10 | 04 | Zusammensetzung (Gew.-Teile) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 04 |
| | 05 | 1-Oxa-3-azo-tetralin-Verbindung 1 | 30 | 30 | 20 | 30 | 30 | 30 | 20 | 20 | 20 | — | — | 20 | 24 | 30 | 20 | | 05 | |
| | 06 | 1-Oxa-3-azo-tetralin-Verbindung 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 24 | — | — | 10 | | 06 | |
| | 07 | 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 24 | — | — | — | — | | 07 | |
| | 08 | Epoxid-Verbindung 1 | — | — | 10 | — | — | — | 10 | 10 | 10 | — | — | — | — | — | — | | 08 | |
| 15 | 09 | Epoxid-Verbindung 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 6 | 6 | 10 | 6 | — | | 09 | |
| | 10 | Butandiol-diglycidylether | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 10 | |
| | 11 | Aluminiumhydroxid 1 | — | — | — | 10 | 15 | 15 | 10 | 10 | 15 | 12 | 10 | 10 | 10 | — | — | | 11 | |
| | 12 | Aluminiumhydroxid 2 | — | — | — | — | — | — | 10 | 10 | — | 12 | 10 | 10 | 10 | — | — | | 12 | |
| | 13 | Calcium-Magnesium-Carbonat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 15 | 30 | | 13 | |
| | 14 | Magnesiumhydroxid | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 14 | |
| 20 | 15 | Ammoniumpolyphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 15 | |
| | 16 | Melaminphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 16 | |
| | 17 | Dimelaminphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 17 | |
| | 18 | Roter Phosphor | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 18 | |
| | 19 | Phosphorige Säure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 19 | |
| | 20 | Orthophosphorsäure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 20 | |
| 25 | 21 | Borsäure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 21 | |
| | 22 | Glasgewebe 1 (Lagen/mm) | — | — | — | — | — | — | — | 3,3 | — | — | — | — | 3,3 | — | — | | 22 | |
| | 23 | Glasgewebe 2 (Lagen/mm) | — | 10 | — | 10 | — | 10 | — | — | 10 | — | — | 10 | — | — | — | | 23 | |
| | 24 | Tests (Einheit) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 24 |
| 30 | 25 | UL 94 Vertikaltest: | | | | | | | | | | | | | | | | | | 25 |
| | 26 | - Dicke (mm) | 4 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 1,8 | 1,2 | 1,0 | 1,2 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,0 | — | 1,0 | 1,0 | | 26 |
| | 27 | - Gesamtbrenndauer (s) | — | — | — | — | 80 | 5 | 20 | 20 | 17 | 185 | 18 | 25 | 5 | — | 10 | 80 | | 27 |
| | 28 | - Längste Brenndauer (s) | — | — | — | — | 14 | 1 | 3 | 3 | 3 | 19 | 7 | 7 | 3 | — | 1 | 9 | | 28 |
| | 29 | - Brennt bis oben | — | + | + | + | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 29 |
| | 30 | - Klasse UL 94 | V1 | — | — | — | V1 | V0 | V0 | V0 | V0 | V1 | V0 | V0 | V0 | — | V0 | V1 | | 30 |
| 35 | 31 | Glasumwandlungstemperatur 1) (°C) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 31 |
| | 32 | - nach Temperung 4 h/220 °C (°C) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 32 |
| | 33 | Biegefestigkeit (N/mm ²) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | 33 |
| | 34 | Anmerkungen | | | | | | | | | | | | | | | | | | 34 |
| 40 | 35 | Volumenänderung 15 h/280 °C (%) | — | — | — | — | 2) | 2) | 3) | 2) | — | — | — | — | — | — | — | — | | 35 |
| | 36 | 1) Thermomechanische Analyse | | | | | | | | | | | | | | | | | | 36 |
| | 37 | 2) Über der Brandzone aufgebläht | | | | | | | | | | | | | | | | | | 37 |
| | 38 | 3) Temperung: 30 min/200 °C + 30 min/220 °C + 30 min/230 °C; keine Blasenbildung nach 15 h/280 °C | | | | | | | | | | | | | | | | | | 38 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|
| 01 | | Beispiel Nr. | | | | | | | | | | | | | | | | 01 |
| 02 | Tabelle 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | 02 |
| 03 | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | | 03 |
| 04 | Zusammensetzung (Gew.-Teile) | | | | | | | | | | | | | | | | | 04 |
| 05 | 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 05 |
| 06 | 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2 | — | — | — | — | 30 | 21 | 21 | 30 | 30 | 30 | 50 | 50 | 40 | — | — | — | 06 |
| 07 | 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3 | 30 | 24 | 24 | 21 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 28 | 28 | — | 07 |
| 08 | Epoxid-Verbindung 1 | — | 6 | 6 | 9 | — | 9 | 9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 08 |
| 09 | Epoxid-Verbindung 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 09 |
| 10 | Butandiol-diglycidylether | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 12 | 12 | — | 10 |
| 11 | Aluminiumhydroxid 1 | 24 | 10 | 12 | 12 | 15 | 10 | 12 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 11 |
| 12 | Aluminiumhydroxid 2 | — | 20 | 24 | 24 | — | 20 | 24 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 12 |
| 13 | Calcium-Magnesium-Carbonat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 13 |
| 14 | Magnesiumhydroxid | — | — | — | — | — | — | — | 30 | — | — | — | — | — | — | — | — | 14 |
| 15 | Ammoniumpolyphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | 9 | — | — | — | — | — | — | — | 15 |
| 16 | Melaminphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 25 | — | — | — | — | — | — | 16 |
| 17 | Dimelaminphosphat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 25 | — | — | — | — | — | 17 |
| 18 | Roter Phosphor | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1 | — | — | — | — | 18 |
| 19 | Phosphorige Säure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | — | 19 |
| 20 | Orthophosphorsäure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | 20 |
| 21 | Borsäure | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | 21 |
| 22 | Glasgewebe 1 (Lagen/mm) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 22 |
| 23 | Glasgewebe 2 (Lagen/mm) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 23 |
| 24 | Tests (Einheit) | | | | | | | | | | | | | | | | | 24 |
| 25 | UL 94 Vertikaltest: | | | | | | | | | | | | | | | | | 25 |
| 26 | - Dicke (mm) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 26 |
| 27 | - Gesamtbrenndauer (s) | 24 | 66 | 24 | 90 | 13 | 54 | 20 | 15 | 15 | 15 | 35 | 0 | 0 | 3 | 5 | 5 | 27 |
| 28 | - Längste Brenndauer (s) | 5 | 21 | 9 | 24 | 3 | 21 | 4 | 2 | 4 | 3 | 10 | 0 | 0 | 8 | 10 | 10 | 28 |
| 29 | - Brennt bis oben | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 29 |
| 30 | - Klasse UL 94 | V0 | V1 | V0 | V1 | V0 | V1 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | 30 |
| 31 | Glasumwandlungstemperatur 1) (°C) | 103 | 108 | — | — | 153 | — | 121 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 31 |
| 32 | - nach Temperatur 4 h/220 °C (°C) | — | — | — | — | 162 | — | 158 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 32 |
| 33 | Biegefestigkeit (N/mm ²) | — | — | — | — | 140 | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 33 |
| 34 | Anmerkungen | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 4) | 4) | — | 4) | 4) | 4) | — | 34 |
| 35 | Volumenänderung 15 h/260 °C (%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 35 |
| 36 | 1) Thermomechanische Analyse | 4) Nach Härtung aufgeschäumt | | | | | | | | | | | | | | | | 36 |
| 37 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 37 |
| 38 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 38 |

Beispiel 28

Aus 330 g 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1, 170 g Epoxid-Verbindung 2, 200 g Toluol, 390 g Aluminiumhydroxid 2 und 210 g Aluminiumhydroxid 1 wird eine Imprägnierlösung hergestellt. Mit der Lösung wird das Glasgewebe 2 lackiert und im Heißluftkanal getrocknet. 10 Lagen dieses Prepregs werden bei 160 °C zu einem 1 mm dicken Laminat verpresst und 1 h bei 220 °C gehärtet.

Das Laminat hat die folgenden Eigenschaften:

| | | |
|----|------------------------------------|-----------------------------|
| | Klassierung | UL 94-V0 |
| | Biegefestigkeit: | |
| 5 | - Kettrichtung | 440 N/mm ² |
| | - Schussrichtung | 385 N/mm ² |
| | E-Modul | 20000 N/mm ² |
| | Spezifischer Durchgangswiderstand: | |
| 10 | bei Raumtemperatur | 10 ¹⁶ Ohm.cm |
| | bei 200 °C | 4 · 10 ¹¹ Ohm.cm |
| | bei 250 °C | 5 · 10 ⁰⁹ Ohm.cm |
| | nach Feuchtlagerung (95 % rel. F.) | 6 · 10 ¹³ Ohm.cm |
| 15 | Oberflächenwiderstand: | |
| | bei Raumtemperatur | > 10 ¹⁵ Ohm |
| | bei 200 °C | 5 · 10 ¹¹ Ohm |
| | bei 150 °C | 4 · 10 ¹⁰ Ohm |
| 20 | nach Feuchtlagerung (95 % rel. F.) | > 10 ¹⁵ Ohm |
| | Dielektrizitätskonstante (1 MHz) | 5,5 |
| 25 | Verlustfaktor (1 MHz) | 0,02 |

Beispiel 29

- 30 In analoger Weise wie in Beispiel 28 wird aus 500 g 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2 und 300 g Aluminiumhydroxid 1 ein 1 mm dickes Laminat hergestellt. Härtung: 1 h bei 180 °C.
Das Laminat hat die folgenden Eigenschaften:

| | | |
|----|-----------------|-------------------------|
| | Klassierung | UL 94-VO |
| 35 | Biegefestigkeit | 440 N/mm ² |
| | E-Modul | 22000 N/mm ² |

40

Patentansprüche

1. Zu schwerentflammaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtpbares Harz, bestehend aus einem Gemisch aus
 - 45 (a) einer Harzkomponente, welche mindestens eine thermisch härtpbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung enthält oder aus einer solchen besteht; und aus
 - (b) einer zweiten Komponente, welche mindestens ein mit der Harzkomponente (a) nicht mischbares Flammenschutzmittel enthält oder aus einem solchen besteht.
2. Harz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) einen oder mehrere Stoffe der folgenden Stoffgruppen bzw. Stoffe enthält oder daraus besteht: Aluminiumhydroxid;
 50 hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat; Magnesiumhydroxid; elementaren roten Phosphor; Sauerstoffsäuren des Phosphors;
 55 anorganische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors; organische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors; Polyphosphate; Borsäure; Salze der Borsäure.
 60
3. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 50 Gewichtsteile Magnesiumhydroxid pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht.
4. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Ammoniumpolyphosphat enthält oder daraus besteht.
- 65 5. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein

Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ enthält oder daraus besteht.

6. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ enthält oder daraus besteht.

7. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 20 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht.

8. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Melaminphosphat enthält oder daraus besteht.

9. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Monomelaminphosphat der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}_3\text{PO}_4$ enthält oder daraus besteht.

10. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Dimelaminphosphat der Formel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ enthält oder daraus besteht.

11. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 20 Gewichtsteile Melaminphosphat pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht.

12. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) Borsäure Zinkborat enthält oder daraus besteht.

13. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) ausserdem mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung enthält.

14. Harz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) auf 100 Gewichtsteile der 1-Oxa-3-azatetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung mindestens 5 Gewichtsteile Epoxid-Verbindung enthält.

15. Harz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) auf 100 Gewichtsteile der 1-Oxa-3-azatetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung 5 bis 60 Gewichtsteile Epoxid-Verbindung enthält.

16. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es auf 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) mindestens 40 Gewichtsteile Aluminiumhydroxid enthält.

17. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es auf 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) mindestens 50 Gewichtsteile hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat enthält.

18. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sich die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung formell von einem Phenol und einem Amin ableitet, von denen die eine Komponente mehr als monofunktionell ist.

19. Verfahren zur Herstellung von schwerentflammaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 härtet oder tempert.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aluminiumhydroxid enthaltendes Harz bei 180 bis 220 °C härtet oder tempert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0514

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| D, X Y | GB-A-1 437 814 (SUD-WEST-CHEMIE) * Ansprüche; Seite 5, Zeilen 7-33; Beispiele 57-65 * | 1-20 | C 08 K 13/02 C 08 G 14/06 |
| Y | EP-A-0 178 414 (GURIT-ESSEX AG) * Ansprüche * | 1-20 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | C 08 G C 08 K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 30-10-1989 | Prüfer DERAEDT G. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.